



PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **06335629 A**(43) Date of publication of application: **06 . 12 . 94**

(51) Int. Cl. **B01J 13/00**
C01B 33/14

(21) Application number: **05148494**(22) Date of filing: **27 . 05 . 93**(71) Applicant: **CATALYSTS & CHEM IND CO LTD**

(72) Inventor: **OKUBO TSUNEO**
KOMATSU MICHIO
HIRAI MASABUMI

(54) **FINE PARTICLE DISPERSION**

(57) Abstract:

PURPOSE: To obtain a fine particle dispersion equal to or below a fixed value in electrical conductivity and showing opal wise iridescent color by mixing two kinds of a fine particle group different in average particle diameter and specifying the peak values of the particle diameter distribution.

CONSTITUTION: The fine particle dispersion is $\leq 560 \mu\text{S/cm}$ in electrical conductivity and is a

mixture of two kinds of the fine particle group different in average particle diameter and each of the fine particle groups has different particle diameter distribution. When each of the peak values of particle diameter distribution is DA and DB, an inequality, $0 < 1DA - DB1 \leq 200\text{nm}$ is satisfied. The fine particle dispersion shows beautiful opal wise iridescent color, the color tone is optically stable and the dispersion itself is also chemically stable.

COPYRIGHT: (C)1994,JPO

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平6-335629

(43) 公開日 平成6年(1994)12月6日

(51) Int.Cl. ⁸	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
B 0 1 J 13/00	C	6345-4G		
C 0 1 B 33/14		7202-4G		

審査請求 未請求 請求項の数 2 F D (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願平5-148494

(22) 出願日 平成5年(1993)5月27日

(71) 出願人 000190024

触媒化成工業株式会社

東京都千代田区大手町2丁目6番2号

(72) 発明者 大久保 恒夫

京都府宇治市羽戸山3-1-112

(72) 発明者 小松 通郎

福岡県北九州市若松区北浜町13-2 触媒
化成工業株式会社若松工場内

(72) 発明者 平井 正文

福岡県北九州市若松区北浜町13-2 触媒
化成工業株式会社若松工場内

(74) 代理人 弁理士 石田 政久

(54) 【発明の名称】 微粒子分散液

(57) 【要約】

【構成】 微粒子分散液は、合成樹脂等の有機高分子の微粒子やシリカ等の無機化合物微粒子が、水、有機溶媒、またはこれらの混合溶媒中に単分散状態で分散したものである。分散される微粒子は平均粒径の異なった2種の微粒子群の混合物であり、微粒子分散液は、前記条件を満たす2種の微粒子群を有する各分散液を混合することにより製造されるが、このときの各分散液の混合割合には特に制限はない。各微粒子群の粒径分布のピーク値 D_1 、 D_2 の差の絶対値が200nmを越えると、遊色現象が目視できない。

【効果】 微粒子分散液は、オパール様の遊色を呈し、その光彩が美しく特異的である。また、このオパール様の遊色は光学的に安定しているだけでなく、分散液自体も化学的安定性が高い。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 電気伝導度が $560\mu\text{S}/\text{cm}$ 以下の微粒子分散液であって、該分散液が2つの異なる粒径分布を持つ微粒子群を含み、それぞれの粒径分布のピーク値を D_A 、 D_B としたとき、下記不等式を満足することを特徴とする微粒子分散液。

$$0 < |D_A - D_B| \leq 200\text{nm}$$

【請求項2】 前記各微粒子群の平均粒径が 700nm 以下であり、かつ、粒径の変動係数が 30% 以下である請求項1記載の微粒子分散液。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明はオパール様の遊色を呈する微粒子分散液に関するものである。

【0002】

【従来の技術】本願発明者らは特開平5-85716号により、電気伝導度が $560\mu\text{S}/\text{cm}$ 以下であって、水または水-有機溶媒を分散媒とするシリカゾルを提案した。このシリカゾルはオパール様の遊色を呈し、その光彩が美しく特異的である。

【0003】

【発明の目的】而して、本願発明者らは上記発明を更に進めて研究した結果、上記発明以外にもオパール様の遊色を呈する微粒子分散液を見出し、本発明を完成するに至った。即ち、本発明は新規なオパール様の遊色を呈する微粒子分散液を提供することを目的とするものである。

【0004】

【発明の構成】本発明に係る微粒子分散液は、電気伝導度が $560\mu\text{S}/\text{cm}$ 以下の微粒子分散液であって、該分散液が2つの異なる粒径分布を持つ微粒子群を含み、それぞれの粒径分布のピーク値を D_A 、 D_B としたとき、下記不等式を満足することを特徴とする。

$$0 < |D_A - D_B| \leq 200\text{nm}$$

【0005】また、各微粒子群の平均粒径は 700nm 以下であり、かつ、粒径の変動係数が 30% 以下であることが好ましい。

【0006】

【発明の具体的な説明】本発明の微粒子分散液は、合成樹脂等の有機高分子の微粒子やシリカ等の無機化合物微粒子が、水、有機溶媒、またはこれらの混合溶媒中に単分散状態で分散したものである。

【0007】有機高分子微粒子を構成する合成樹脂としては、ポリスチレン、ポリエチレン、ポリ塩化ビニル、ポリプロピレン、メタクリル樹脂、ポリカーボネート、ポリアミド、ポリアセタール、フッ素樹脂などの熱可塑性樹脂、または、尿素樹脂、フェノール樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、ポリウレタン、アルキド樹脂、エポキシ樹脂、メラミン樹脂などの熱硬化性樹脂を挙げることができる。

【0008】一方、無機化合物微粒子としては、シリカ、チタニア、アルミナ、ジルコニアまたはフッ化マグネシウム等を挙げることができ、これらの微粒子は、粉末や種々のゾルを出発原料として製造することもできるが、水分散ゾルやオルガノゾルなどの微粒子分散ゾルを用いるのが好適である。

【0009】本発明の微粒子分散液において、分散される微粒子は平均粒径の異なった2種の微粒子群の混合物である。即ち、当該微粒子は、それぞれ異なった粒径分布を有し、各分布のピーク値が異なる微粒子群の混合物である。

【0010】そして、2種の微粒子群Aと微粒子群Bの粒径分布のピーク値を、それぞれ、 D_A 、 D_B としたとき、下記不等式を満足することが必要である。

$$0 < |D_A - D_B| \leq 200\text{nm}$$

D_A と D_B との差の絶対値が 200nm を越えると、後述する遊色現象が目視できない。

【0011】なお、各微粒子群の平均粒径は 700nm 以下、特に、 $10\sim550\text{nm}$ の範囲が好ましい。 700nm より大きいと遊色現象が目視できず、また、時間の経過により粒子が沈降し易く、安定な分散液が得られにくい。他方、 10nm より小さいと、明瞭な遊色が発現しない。

【0012】微粒子群の粒径は、次式で示される変動係数(CV値)が 30% 以下であることが好ましい。

$$CV = (\sigma/D) \times 100 [\%]$$

ただし、上式において、 σ ：標準偏差、 D ：平均粒径である。更に、個々の粒子は単分散しており、凝集粒子の割合は全粒子数の 10% 以下であることが望ましい。

【0013】本発明の微粒子分散液において、分散媒としては、水、メタノール、エタノール等のアルコール、エチレングリコール等の多価アルコール、または、その他の極性を有する有機溶媒を、単独で、或いは、1種または2種以上の混合溶媒として用いることができる。

【0014】本発明の微粒子分散液は、上述した条件を満たす2種の微粒子群を有する各分散液を混合することにより製造されるが、このときの各分散液の混合割合には特に制限はない。

【0015】これらの微粒子群を有する各分散液は、前記合成樹脂の微粒子分散液やシリカ粒子分散ゾルから、先ず夾雑イオン(陽イオン、陰イオン)を取り除き、高度に脱イオン化する。脱イオン化により、粒子表面の電気二重層が膨張し、粒子間に相互反発力が作用する結果、微粒子の分散状態が安定化し、微粒子は沈降することなく、分散液全体において一様に規則的配列をとるようになる。

【0016】一般に、このような微粒子は低pH域では表面のOH基、SO₃H基またはCOOH基が解離しておらず不安定であり、高pH域において安定な微粒子分散液となる。これに対して、本発明は比較的低pH域で

前記官能基の解離が小さくても、高度に脱イオン化することにより、微粒子を安定化させるものである。

【0017】脱イオン化は、微粒子分散液を陽イオン交換樹脂および陰イオン交換樹脂を用いてイオン交換処理することにより行うことができる。具体的には、陽イオン交換樹脂と陰イオン交換樹脂を充填したカラムに微粒子分散液を通したり、あるいは、該分散液中にイオン交換樹脂を混合して攪拌した後、該微粒子を分離するなどの適宜の方法を採用する。脱イオン化の程度は電気伝導度を測定することによって確認することができ、微粒子分散液の電気伝導度を $560\mu\text{S}/\text{cm}$ 以下とすることが必要である。

【0018】脱イオン化された分散液は、前述したように微粒子が液中で規則性のある配列をとる結果、微結晶（クリスタリット）の集合体に似た構造をとり、このために、オパールに固有の遊色と呼ばれる現象が発現する。オパールにおける遊色とは、鉱物の内部または表面において虹色が観察される現象をいい、これは主として鉱物の内部で、面に平行ないくつかのへき開が生じ、その面で反射した光が互いに干渉し合うことにより生じるものである。

【0019】本発明では、前記脱イオン化した分散液に白色光が入射すると、前記の微結晶類似構造の面により光が分光され、特定方向に特定波長の光が回折されて単色光が観察される。この分散液は微結晶間の粒界と同様な不連続面が存在するので、個々の微結晶類似構造面での回折光が異なり、種々の色の光彩が観察され、オパールに似た光学現象が現れる。

【0020】また、この遊色を発する微結晶類似構造の大きさ、即ち、クリスタリットの大きさは粒子の大きさ、粒度分布、濃度、夾雑イオン濃度、表面電荷密度などによって変化するが、通常は約 $0.1\sim 10\text{mm}$ である。

【0021】分散液中の粒子濃度（2種の粒子の合計濃度、以下同じ）が高くなると、粒子間距離が次第に短くなり、クリスタリットが小さくなる。粒子濃度として約70容量%程度でも、一応遊色現象は発現するが、明瞭で鮮やかな遊色が発現し難くなる。従って、美観的には約20容量%以下が好ましい。また、 0.01 容量%より低くなると粒子間距離が長くなって、相互反発力が作用しなくなり、やはり遊色現象が発現しなくなる。

【0022】この遊色現象が発現する最低濃度、すなわち、クリスタリットが生成しなくなる限界濃度は、粒径が小さくなる程高くなり、約 100nm 以上では約 0.01 容量%程度であるが、例えば、 80nm 程度またはそれ以下の粒径になると、約 0.1 容量%以上と高くなる。また、微粒子の分散性が良く、凝集粒子が少ない程、大きなクリスタリットが得られる粒子濃度は低くなる。

【0023】大きなクリスタリットは、分散液中の粒子

濃度が低い方が生成し易い。また、この粒子濃度依存性は、粒径が大きい程大きい。例えば、平均粒径が $80\sim 90\text{nm}$ では、粒子濃度が約 0.5 容量%以下で 3mm 以上の大きなクリスタリットが生成するが、約 150nm 以上では約 0.05 容量%以下にならないと、 3mm またはそれ以上の大きなクリスタリットは生成しない。

【0024】微粒子の表面電荷密度は $0.6\mu\text{C}/\text{cm}^2$ 以上が好ましく、これより小さいと、分散液中で結晶構造をとる粒子濃度が高くなり過ぎ、結果として大きなクリスタリットが生成しない。また、分散液の脱イオン操作は、できるだけ長時間かけて行う方が大きなクリスタリットが生成し、 3mm 以上のクリスタリットの場合は、20日以上脱イオン操作を行うことが好ましい。

【0025】前記遊色現象は、分散液に振動が与えられると消滅する。しかし、分散液を静置すれば、短時間で再び遊色現象が現れる。また、静置状態において、前記遊色現象は、分散液の性状によっては、連続的に発現する場合と、光彩が明滅する場合がある。即ち、粒子間の相互反発力が弱い領域、具体的には粒子濃度が低いか、または、所定量の塩を含む水-有機溶媒の混合溶媒系などでは光彩が明滅する場合がある。

【0026】以上、2種の微粒子群を有する分散液を混合する場合について説明してきたが、本発明に係る微粒子分散液は、当該分散液中に前記条件を満たす2種の微粒子群が含まれている限り、該分散液中に第3の微粒子群が含まれることを排除するものではない。

【0027】

【実施例】以下に実施例を示し、本発明をさらに具体的に説明する。

【0028】実施例1

平均粒径 85nm のポリスチレン粒子Aの水分散液（濃度7重量%）に、陽イオン交換樹脂を加えて攪拌し、pHを3以下にした後、陽イオン交換樹脂を濾別した。次いで、陰イオン交換樹脂を加えて攪拌し、pHを7にした後、陰イオン交換樹脂を濾別し、再び、陽イオン交換樹脂を加えてpHを2.8とした後、陽イオン交換樹脂を濾別した。また、これとは別に平均粒径 91nm のポリスチレン粒子Bの水分散液を上記と同様に脱イオン処理した。

【0029】これらの粒子A、粒子BのCV値と表面電荷密度 ρ （ $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ ）を表1に示す。なお、表面電荷密度については、表面電位測定装置（ミューテック社製、PCD-02）により測定した。

【0030】上記各分散液を表2に示す割合で混合し、純水で希釈して微粒子A、Bの合計濃度を 0.40 容量%にすると、 2mm 以下の小さなクリスタリットが得られ、遊色を発した。これらの遊色は分散液に振動を与えるとが消えるが、静置するとすぐ遊色が発現した。

【0031】この混合分散液の性状を表2にまとめて示す。電気伝導度は伝導度計（東亜電波工業（株）製、C

M-11P)により測定した。また、表2の最右列欄は、生成したクリスタリットの大きさCを記号により表したものであり、◎は2~10mm、○は0.1~2mmのクリスタリットがそれぞれ得られたことを示し、×はクリスタリットが得られなかったことを示している。

【0032】実施例2、実施例3

実施例1で用いた各分散液の混合比を表2に示すような割合に変えて、実施例1と同様の実験を行った。実験結果を表2に示す。

【0033】実施例4

実施例1で用いたポリスチレン粒子Aに代え、平均粒径109nmのポリスチレン粒子Aを用いて、実施例1と同様の実験を行った。

【0034】実施例5、実施例6

実施例4で用いた各分散液の混合比を表2に示すような割合に変えて、実施例4と同様の実験を行った。

【0035】実施例7

実施例1で用いたポリスチレン粒子Aに代え、平均粒径137nmのポリスチレン粒子Aを用いて、実施例1と同様の実験を行った。

【0036】実施例8

実施例7で用いた各分散液の混合比を表2に示すような割合に変えて、実施例8と同様の実験を行った。

【0037】実施例9

実施例1で用いたポリスチレン粒子Aに代え、平均粒径109nmのポリスチレン粒子Aを用いて、実施例1と同様の実験を行った。

【0038】実施例10

実施例9で用いた各分散液の混合比を表2に示すような割合に変えて、実施例9と同様の実験を行った。

【0039】実施例11

平均粒径136nmのシリカ粒子Aが純水に分散したゾル(触媒化成工業(株)製、カタロイドSI-120P)100gに、陽イオン交換樹脂と陰イオン交換樹脂の混合物約30ccを加えて攪拌した後、80℃で10時間熟成し、これを冷却した後、両樹脂を濾別した。また、平均粒径103nmのシリカ粒子Bが純水に分散したゾル(触媒化成工業(株)製、カタロイドSI-80P)100gを上記と同様に脱イオン処理した。上記各シリカ粒子分散ゾルを表2に示す割合で混合した。

【0040】実施例12~14

実施例11で用いた各分散液の混合比を表2に示すような割合に変えて、実施例11と同様の実験を行った。

【0041】比較例21

平均粒径350nmのポリスチレン粒子Aの水分散液と、平均粒径109nmのポリスチレン粒子Bの水分散液とを、それぞれ、実施例1と同様に脱イオン処理した。各分散液を表2に示す割合で混合し、純水で希釈して微粒子濃度を0.5容量%にしたが、遊色は現れず、長時間放置しても白濁したままであった。

【0042】比較例22

比較例21で用いた各分散液の混合比を表2に示すような割合に変えて、実施例21と同様の実験を行った。比較例21と同じく、遊色は現れず、長時間放置しても白濁したままであった。

【0043】

【表1】

実施例	粒子 A			粒子 B		
	NO.	粒径 (nm)	CV値 (%)	ρ	粒径 (nm)	CV値 (%)
10	1	91	6.6	2.0	85	7.1
	2	"	"	"	"	"
	3	"	"	"	"	"
	4	109	25.5	0.62	85	7.1
	5	"	"	"	"	"
	6	"	"	"	"	"
	7	137	11.7	0.58	85	7.1
	8	"	"	"	"	"
	9	109	2.8	2.1	85	7.1
20	10	"	"	"	"	"
	11	136	8.0	0.4	103	12.8
	12	"	"	"	"	"
	13	"	"	"	"	"
	14	"	"	"	"	"
	21	350	1.6	0.8	109	2.8
	22	"	"	"	"	"

【0044】

【表2】

実施例	混合比 (容量)		濃度	伝導度	C
NO.	A	B	(vol%)	(μS/cm)	
1	0.025	0.37	0.40	7.0	○
2	0.07	0.2	0.27	6.7	○
3	0.095	0.1	0.20	6.3	○
4	0.02	0.38	0.40	6.8	○
5	0.035	0.27	0.31	7.6	○
6	0.07	0.18	0.25	8.4	○
7	0.02	0.31	0.33	2.7	○
8	0.035	0.215	0.25	3.3	○
9	0.018	0.37	0.39	4.9	○
10	0.035	0.28	0.32	5.6	○
11	0.06	0.2	0.26	5.3	○
12	0.13	0.06	0.19	0.9	○
13	0.015	0.12	0.14	0.7	◎
14	0.06	0.04	0.10	0.7	◎
21	0.3	0.2	0.5	0.7	×
22	2.4	7.6	10.0	7.2	×

【0045】

【発明の効果】本発明の微粒子分散液は、オパール様の遊色を呈し、その光彩が美しく特異的である。また、こ

50 のオパール様の遊色は光学的に安定しているだけでな

7

く、分散液自体も化学的安定性が高い。

【0046】従って、この分散液は、化粧料配合剤、塗料、染料、顔料用の添加剤、表示装置用ディスプレイ、各種内装材、外装材の添加材として利用可能である。特

8

に、この微粒子分散液を配合した化粧料は、オパール様の遊色を呈し、外観上高級感を醸し出すので、化粧水、乳液などの化粧品として好適である。